和田河中下游流域地下水水化学特征及其演化规律

李小等[1,2]， 常 亮[1,3]， 段 瑞[1]， 王 倩[1]， 杨泽东[2]， 张群慧[1]， 张鹏伟[2]

（1. 中国地质调查局西安地质调查中心，陕西 西安 710054；2. 中国地质调查局乌鲁木齐自然资源综合调查中心，新疆 乌鲁木齐 830057；3. 中国地质调查局干旱-半干旱区地下水与生态重点实验室，陕西 西安 710054）

摘 要：为研究和田河中下游流域地下水水化学特征及其演化规律，采用Piper三线图、Gibbs图、PHREEQC软件和数理统计等方法对该地区水化学特征、主要溶质组分来源和演化规律开展了综合研究分析。结果表明：（1）地下水中八大常规离子含量整体偏高，尤其是Cl^-、SO_4^{2-}、Na^+、Ca^{2+}和HCO_3^-占比较大。（2）水化学溶解组分空间差异性明显，除少部分地区水化学类型表现为SO_4·Cl-Ca·Mg型外，大部分均以SO_4·Cl-Na型为主。地下水呈弱碱性，大部分地区水样点水质基本满足生活饮用水标准。部分绿洲平原区受人类生产活动影响，水中NO_3^-含量明显异常。（3）在水-岩作用和阳离子交换作用下，地下水中Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}等离子组分主要物质来源于岩盐、方解石、白云石和石膏等矿物的溶解。在向下游细土平原和沙漠区径流过程中，受蒸发浓缩作用普遍控制影响，水中各离子浓度含量不断增大。（4）在开放性较好的系统环境中，CO_2促进了各矿物的溶解，使得地下水中各离子含量不断溶解聚集，浓度增大。进入下游冲积平原区后，受细粒砂土介质层阻隔影响，地下水径流与交替强度减弱导致溶滤作用变差，蒸发浓缩作用逐渐占主导地位，进一步加大了水中离子含量和水化学类型的差异性。研究结果可为和田河流域水资源合理开发利用和生态环境保护提供理论依据。

关 键 词：水化学特征；水文地球化学；水-岩作用；地下水；和田河流域

文章编号：1000-6060(2024)05-0753-09(0753~0761)

地下水在径流过程中，不断地与途经地层发生着水-岩相互作用，进而改变着水中的溶解组分。地下水的化学平衡状态和成份演变主要受到地质、水文地质条件和气候等诸多因素的影响[1-3]。

近年来，国内外学者针对不同区域不同时间尺度开展了较为丰富的地下水水化学研究，包括水化学分类、溶解组分来源和控制因素等不同角度，研究方法主要有派珀（Piper）三线图[4-5]、阿廖金分类法[6]、Durov三线图[7]等。张勇军等[8]在2018—2021年期间，对新疆喀什河流域采集的324组水样（河水289组，泉水5组，井水30组）进行水化学组成及成因分析，并探讨了流域水化学的时空变化特征和控制因素。杨锐等[9]通过在新疆南部和田平原地区进行地下水设计取样240组，利用水化学测试结果，分别在水平方向和垂直方向上分析了地下水的硬度分布范围和空间影响因素，提出了水-岩相互作用控制影响着地下水硬度的分布特征范围。李玲等[10]在南疆和田河中下游绿洲平原区利用单一参数模型法对地下水质量评价及关键指标进行了识别，并分析了该区域地下水质量在时间与空间上的演化特征。除此之外，水文地球化学反向模拟越来越成为当前一种使用比较广泛而有效的地下水水化学特征研究手段。通过计算矿物相的饱和指数，模拟分析地下水与围岩间的溶解、吸附、阳离子交换等水岩相互作用过程，能够有效地从定量的角度刻画地下水中各种组分的形成来源、转化方向和变化趋势，在地下水水化学特征和演化规律研究方面具有广泛的应用[11-13]。

收稿日期：2023-09-05； **修订日期：**2023-11-14

基金项目：第三次新疆综合科学考察业务项目（2022xjkk0300）；陕西省创新能力支撑计划-旱区地下水文过程与表生生态重点科技创新团队科研项目（2019TD-040）资助

作者简介：李小等（1981-），男，硕士，工程师，主要从事水文地球化学等方面研究. E-mail: 15002947390@163.com

和田河流域位于新疆塔里木盆地最南缘的和田县境内，人口较密集，地下水是主要的供水水源。前人大量资料成果表明，和田河流域水文地质工作程度较高，目前地下水水化学研究成果认识多集中在区域水化学特征及其影响因素分析方面，但缺乏对水中化学物质来源及成因机理的进一步研究，尤其是通过水文地球化学模拟定量分析描述地下水水化学平衡状态和各矿物相的相互转移量方面的研究仍属于空白区。因此，本文在和田河流域中下游地区21个地下水水样点测试基础上，分析影响地下水水化学特征的主要矿物组分以及物质来源，并反向模拟地下水与环境的相互作用机制，有助于进一步深入了解地下水的成因和演化规律，以期为区域地下水资源合理开发利用和保护提供一定的理论依据。

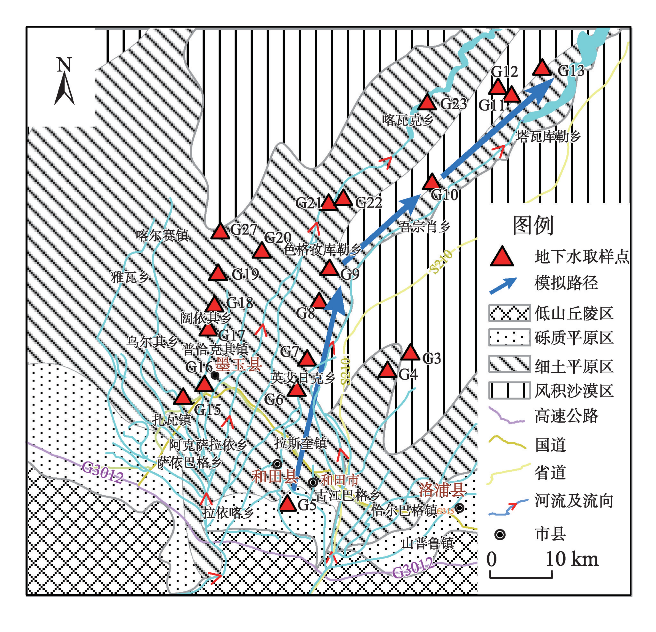


图1 研究区地下水样点分布及模拟路径示意图

Fig. 1 Distribution diagram of groundwater samples and simulated path of the study area

1 数据与方法

1.1 研究区概况

研究区位于欧亚大陆腹地，属典型的内陆干旱区，四季多风沙，多年蒸发量和降水量平均值分别为2480 mm和35 mm，干旱指数约71。地势南高北低，整体地貌单元依次表现为低山丘陵区、砾质平原区、细土平原区和风积沙漠区[9,14-15]。第四系地层发育良好，成因类型较为复杂，局部地层厚度约在千米左右。地层岩性结构由单一大厚度的卵砾石、砂砾石层逐渐过渡到砂砾石、中粗砂、粉细砂等多层相互交替。地下水类型主要为第四系松散岩类孔隙潜水，从山前冲洪积松散砂卵砾石平原区到下游的细土平原区和沙漠绿洲区，地下水位埋深由大变小，变化范围约在1~30 m之间。地下水主要补给来源有大气降水入渗和绿洲灌溉水入渗，以及少量的地下水侧向径流补给，最终多以蒸发蒸腾、地下水侧向径流以及农业开发等方式排泄[9-10]。

1.2 数据来源

依托中国地质调查局“重点流域地下水流场调查”地质调查项目，在2021年6—7月丰水期间，沿和田河中下游流域共布设地下水取样点21个(图1)。在野外使用聚乙烯塑料瓶采取水样，过程中严格遵守水质采样相关标准规范要求。取样时用水样冲洗3次后再灌满并密封保存后，及时送至新疆地矿局第二水文工程地质大队进行检测分析，并确保样品资料准确、安全和完善。水化学溶解组分测试项目主要包括八大常规离子和溶解性总固体(TDS)、总硬度(TH)等综合指标。其中，采用原子吸收光谱分析法测试K^+和Na^+含量，乙二胺四乙酸(EDTA)配位滴定法测量Ca^{2+}和Mg^{2+}含量，硝酸银容量法测量Cl^-含量，硫酸钡比浊法测量SO_4^{2-}含量，酸碱滴定化学分析法测量HCO_3^-和CO_3^{2-}含量，紫外光度法测量NO_3^-含量，烘箱直接烘干法测量TDS，EDTA络合滴定法测定TH。在样品测试过程中，所有水化学组分含量检出限为0.05 mg·L^{-1}，并对分析测试结果进行阴阳离子电荷平衡可靠性审查，相对误差均小于±5%，说明水化学检测数据结果可信。

1.3 研究方法

在样品测试结果的基础上，运用SPSS数理统计软件对地下水中八大常规离子和部分综合指标进行描述统计以及确定各指标间的相互关系。利用Piper三线图展现主要离子空间关系和地下水水化学类型。采用Gibbs图解判断地下水各化学组成的形成机制和演化特征。运用离子比例系数法判断地下水的成因和化学组分的可能矿物来源。最后通过PHREEQC计算矿物相的饱和指数和反向模拟路径上的水岩相互作用过程。另外，采用Adobe Photoshop和Microsoft Visio软件进行相关图件的绘制和处理。

2　结果与分析

2.1　水化学参数统计特征

研究区地下水检测数据结果显示(表1)，溶解性总固体(TDS)变化范围较大，为643.5~2295.82 mg·L^{-1}，平均值为1168.72 mg·L^{-1}。水中八大常规离子绝对含量整体均值偏高，尤其是Cl^-、HCO_3^-、Na^+和SO_4^{2-}占比较大。在质量浓度对比分析中，阳离子溶解组分呈现出Na^+>Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^+的一般规律，平均浓度分别为244.2 mg·L^{-1}、80.83 mg·L^{-1}、58.75 mg·L^{-1}和19.41 mg·L^{-1}；阴离子则表现出Cl^->HCO_3^->SO_4^{2-}>NO_3^-的特征，平均浓度分别为352.78 mg·L^{-1}、341.5 mg·L^{-1}、235.87 mg·L^{-1}和4.84 mg·L^{-1}。pH值范围在7.59~8.16之间，均值为7.88，整体呈弱碱性。总硬度(TH)表现出波动范围较大，在188.4~743.6 mg·L^{-1}之间，均值438.87 mg·L^{-1}。根据水的硬度表示方法对研究区内地下水进行分类，区内地下水类型主要属于中硬水到高硬水之间[16]。变异系数方面，常规离子中K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-}、Cl^-、HCO_3^-以及pH、TDS、TH值均小于0.6，表明水中离子浓度变化范围十分稳定；而NO_3^-离子的变异系数较大，为0.94，离子含量最大值为18.74 mg·L^{-1}，最小值仅为0.25 mg·L^{-1}，表明地下水很有可能受到人为干扰因素的影响[17]。

表1　地下水水化学参数统计

Tab. 1　Statistical results of hydrochemical parameters of groundwater

统计参数	K^+ /mg·L^{-1}	Na^+ /mg·L^{-1}	Ca^{2+} /mg·L^{-1}	Mg^{2+} /mg·L^{-1}	Cl^- /mg·L^{-1}	SO_4^{2-} /mg·L^{-1}	HCO_3^- /mg·L^{-1}	NO_3^- /mg·L^{-1}	pH	TDS /mg·L^{-1}	TH /mg·L^{-1}
极差	35.30	428.57	108.77	116.83	638.10	411.52	559.16	18.49	0.57	1652.31	555.20
最小值	9.56	88.70	39.33	21.93	141.80	119.86	147.73	0.25	7.59	643.50	188.40
最大值	44.86	517.27	148.10	138.76	779.90	531.38	706.89	18.74	8.16	2295.82	743.60
平均值	19.41	244.42	80.83	58.75	352.78	235.87	341.50	4.84	7.88	1168.72	438.87
标准差	8.32	123.48	33.77	29.61	183.43	92.58	134.30	4.53	0.17	447.83	150.83
变异系数	0.43	0.51	0.42	0.50	0.52	0.39	0.39	0.94	0.02	0.38	0.34

注：表中为各指标浓度的统计参数特征；TDS为溶解性总固体；TH为总硬度。下同。

2.2　水化学类型及空间分布

Piper三线图常在水文地质学中被广泛地用作研究中水样化学成分的主要离子组成特征，它能有效地将地下水水化学类型进行分类，也可以用来表示水中各成分含量之间的关系[3,18]。

在地下水Piper三线图中(图2)，地下水各样点集中分布在2区，水化学类型为SO_4·Cl−Na型，表明研究区大部分地下水水样点水化学组分受到蒸发浓缩作用，这应与图1中大部分水样点位于和田河下游的砾质和细土平原区有关。其次，少部分水样点落在1区，水化学表现为过渡的SO_4·Cl−Ca·Mg型。仅有位于和田河流域中游砾石平原区的G15水样点表现在4区，水化学类型为HCO_3−Ca·Mg型。从各样点水化学阴阳离子对比上看，左边阳离子组分占比三角图中，水样点多集中在靠近Na端分布，说明Na^+是主要优势离子。右边阴离子组分占比三角图中，水样点多靠近在Cl和SO_4端分布，表明SO_4^{2-}和Cl^-含量占相对优势。说明研究区内地下水各样点中，各自离子含量占比存在明显差异性。

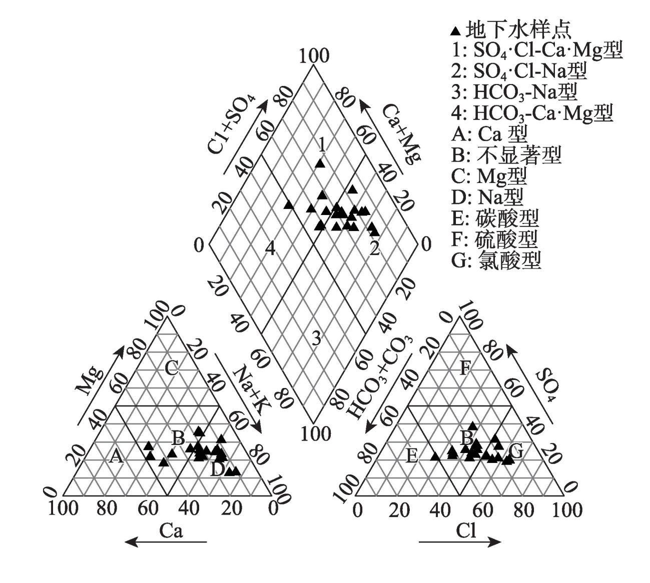


图2　地下水Piper三线图

Fig. 2　Piper trilinear diagram of groundwater

2.3　离子来源分析

地下水水化学溶解组分和空间分布特征成因复杂，除了受气象水文、地质地貌、地层岩性等因素

控制影响外，还往往与阳离子交换作用、蒸发浓缩作用、水-岩溶滤作用、大气降水作用和人类活动影响等因素有关。

2.3.1 各化学指标间的相互关系 采用主成分分析法(PCA)对水样测试结果中Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}等11项宏量组分和化学综合指标进行降维统计和标准化处理(表2)。相关系数矩阵中数据显示，K^+、Na^+、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}和TDS之间相关系数都在0.7以上，表示地下水中各化学组分指标间的相关性良好。旋转特征值大于1的3个因子中(表3)，贡献率分别占总变量的55.75%、20.12%和9.73%，三者方差累计贡献率达85.59%，这3个主成分可以反映出总样本85.59%的信息量。

由表4中可以看出，在因子1中，Mg^{2+}、SO_4^{2-}、Na^+、K^+、Cl^-等水化学指标影响系数较高，分别为0.93、0.91、0.86、0.86、0.84，并具有正向载荷量，表明在和田河中下游流域地区内地下水水化学的形成普遍受到蒸发浓缩作用的影响控制。在因子2中，可以明显看出，Ca^{2+}、pH水化学指标权重系数较大，为主要影响因子成分。反映了地下水在径流途经周围岩土过程中，水岩溶滤作用强烈。同时Ca^{2+}呈负向载荷，表明在细土平原区内地下水与砂砾土、砂质粉土等地层发生了强烈的阳离子交换作用。因子3则以NO_3^-为主要影响成分，结合表1中NO_3^-离子的变异系数较大的事实，说明在下游绿洲平原部分地区地下水受到人类生产活动影响。

2.3.2 水化学控制因素 Gibbs图可用来判断地下水中组分的主要来源和形成机制，包括大气降水、

表2 地下水水化学参数的相关系数矩阵

Tab. 2 Correlation coefficient matrix of groundwater hydrochemical parameters

水化学参数	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	pH	TDS	TH
K^+	1.00	0.72	−0.10	0.80	0.60	0.79	0.75	−0.04	−0.02	0.78	0.58
Na^+	–	1.00	−0.22	0.74	0.94	0.82	0.41	0.15	0.13	0.94	0.48
Ca^{2+}	–	–	1.00	0.08	−0.10	0.19	0.36	−0.14	−0.58	0.07	0.63
Mg^{2+}	–	–	–	1.00	0.78	0.75	0.76	−0.07	0.04	0.88	0.81
Cl^-	–	–	–	–	1.00	0.73	0.35	0.21	0.19	0.93	0.57
SO_4^{2-}	–	–	–	–	–	1.00	0.64	−0.21	−0.17	0.90	0.71
HCO_3^-	–	–	–	–	–	–	1.00	−0.13	−0.34	0.63	0.78
NO_3^-	–	–	–	–	–	–	–	1.00	0.02	0.06	−0.11
pH	–	–	–	–	–	–	–	–	1.00	−0.02	−0.29
TDS	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.00	0.74
TH	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.00

表3 相关矩阵特征值及方差累计贡献率

Tab. 3 Eigenvalues of correlation matrix and cumulative variance contribution rate

成份	初始特征值		
	特征值	方差贡献率/%	方差累计贡献率/%
1	6.13	55.75	55.75
2	2.21	20.12	75.87
3	1.07	9.73	85.59
4	0.67	6.09	91.68
5	0.59	5.36	97.05
6	0.20	1.81	98.86
7	0.09	0.79	99.65
8	0.03	0.27	99.91
9	0.01	0.07	99.98
10	0.00	0.02	100.00
11	0.00	0.00	100.00

表4 因子载荷矩阵

Tab. 4 Factor loading matrix

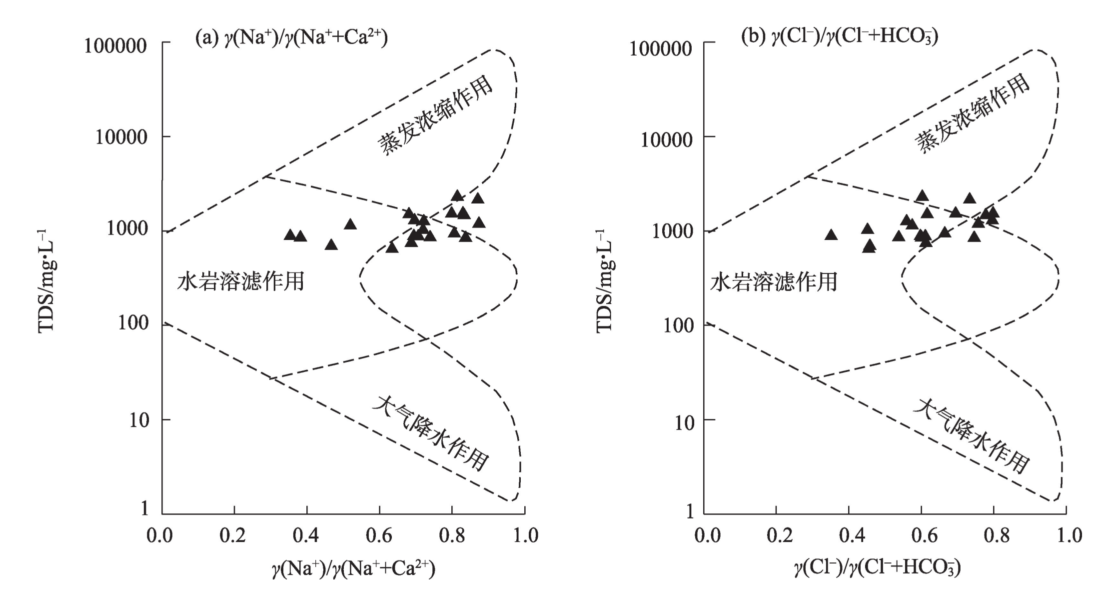
水化学参数	因子		
	1	2	3
K^+	0.86	0.10	−0.15
Na^+	0.86	0.43	0.09
Ca^{2+}	0.16	−0.88	0.21
Mg^{2+}	0.93	0.04	−0.09
Cl^-	0.84	0.40	0.19
SO_4^{2-}	0.91	−0.06	−0.14
HCO_3^-	0.77	−0.41	−0.08
NO_3^-	−0.03	0.34	0.91
pH	−0.09	0.76	−0.31
TDS	0.98	0.15	0.08
TH	0.83	−0.45	0.07

蒸发浓缩和水岩溶滤作用等因素影响下的水化学演化特征[19-21]。由图3可知，在图解模型中右上角第一象限区域内，存在着大部分地下水水样点，绝大多数$Na^+/(Na^++Ca^{2+})$和$Cl^-/(Cl^-+HCO_3^-)$比值往往大于0.6，最大值可接近于1，表明下游靠近沙漠的细土平原绿洲区地下水水化学组分主要受到蒸发浓缩作用控制。该结论与前面主成分分析结果一致，也符合研究区位于气候干旱少雨的内陆干旱区的背景条件。靠近中游G5、G6、G15和G16水样点基本位于水岩溶滤作用控制区域内，离子组合比值一般小于0.5，说明在该区域内，水岩溶滤作用对地下水水化学组分的形成具有较大的贡献。研究区内无任何水样点位于第二象限大气降水作用控制区域内，说明在和田河中下游流域地区地下水组分的形成几乎与降雨没有任何直接关系。

2.3.3 离子比例及主要成分来源 不同成因或不同条件下形成的地下水，各种水化学成分含量之间的比例系数往往有比较明显的差异，因此可以运用离子比值法分析地下水的赋存条件及成因，进而判断地下水中化学组分的矿物来源[20]。

Cl^-是地下水中最稳定的离子，其含量大小一般和TDS的含量呈线性增长关系，因此常常可以作为揭示地下水水化学演化过程的示踪元素。Na^+和Cl^-两者关系基本呈1:1线性增加(决定系数R^2=0.98)，说明地下水在径流过程中，Na^+和Cl^-的来源与岩盐(Na–Cl)的溶解密切相关(图4a)。另外，随着Cl^-浓度的增加，Na^+、Cl^-的摩尔浓度比值$\gamma(Na^+)/(Cl^-)$仍保持在1:1线附近，进一步表明研究区内所有地下水水化学组分的形成均受到蒸发浓缩作用的控制影响(图4b)。$\gamma(Ca^{2+}+Mg^{2+})$与$\gamma(HCO_3^-+SO_4^{2-})$离子组合之间表现出明显线性关系，绝大多数水样点均落在1:1平衡线附近偏下方(图4c)，表明研究区大范围内应存在着部分蒸发岩类(如石膏)风化溶解参与地下水中化学组分的形成[22-23]。

研究区内绝大部分水样$\gamma(Na^+)/\gamma(Ca^{2+})$的值均大于1(图4d)，说明区内水化学成分在形成和演变过程中，普遍发生了阳离子交换吸附作用，这与前面主成分分析中结论一致。碳酸盐的溶滤程度往往可由$\gamma(SO_4^{2-}+Cl^-)$和$\gamma(HCO_3^-)$之间的比值关系来确定[24]。所有地下水样点均分布在$\gamma(SO_4^{2-}+Cl^-)/\gamma(HCO_3^-)=1$比值线下方，说明地下水在途经过程中，均受到碳酸岩或蒸发岩的溶滤作用影响(图4e)。地下水中SO_4^{2-}含量的多少常常与石膏的溶滤程度有关，其浓度通常可用$\gamma[(SO_4^{2-})-(Na^+-Cl^-)]$来衡量表示，而$Ca^{2+}$浓度则往往由$\gamma(Ca^{2+}+Mg^{2+}-HCO_3^-)$来呈现。两者之间的离子组合比值关系可用来判断地下水SO_4^{2-}的物质成因。当两者之比接近或者达到1:1时，可以基本判定地层岩土中的石膏矿物溶解是地下水中SO_4^{2-}主要来源[25]。绝大多数地下水水样点分布在1:1比值线附近靠下(图4f)，表明区域内地下水中的SO_4^{2-}含量大



注：$\gamma(Na^+)$、$\gamma(Cl^-)$、$\gamma(Na^++Ca^{2+})$和$\gamma(Cl^-+HCO_3^-)$分别为其摩尔质量浓度；TDS为溶解性总固体。

图3　和田河流域地下水水化学Gibbs图

Fig. 3　Gibbs diagram of groundwater hydrochemistry in Hotan River Basin

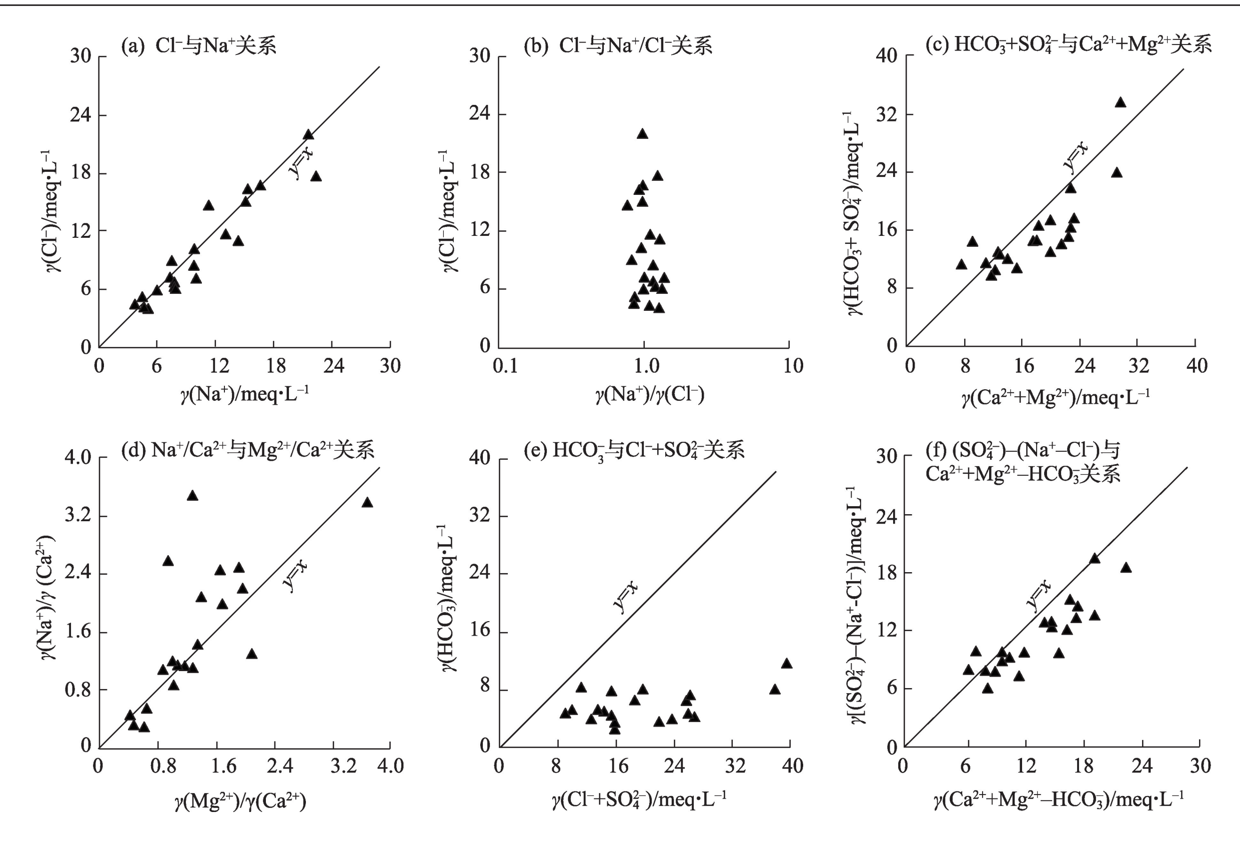


图4 和田河流域主要离子及组合关系图

Fig. 4 Relationships between main ions and their combinations in Hotan River Basin

小受石膏溶解程度的影响。

2.4 水文地球化学模拟

2.4.1 模拟路径和"可能矿物相"的选择 PHREEQC反向地球化学模拟对路径的根本要求是初始水样和最终水样要处于同一径流方向上，在空间上属于上游与下游关系[1]。研究区地势南高北低，考虑地形控制作用影响，结合研究区水文地质条件，本次模拟在沿地下水径流方向上，从南向北选取G5、G9、G10和G13 4个地下水样点划分出G5→G9、G9→G10和G10→G13 3条代表性路径(图1)。各取样点主要离子组分含量如表5所示。

在模拟过程中，正确选取"可能矿物相"是水-岩相互作用反应过程中的基础与关键，一般是参考研究区内地下水含水层介质中的主要矿物成分，水化学溶滤组分也是重要的考虑因素[26-27]。利用X射线在晶体物质中的衍射效应，对研究区地下水含水介质岩土样品进行X衍射物相分析。结果显示，第四系岩土矿物主要有石膏、盐岩、文石、方解石、白云石、云母和高岭土等。同时，考虑到砾质平原区内松散岩类孔隙度相对较大，第四系孔隙水位埋深较浅，水流系统处于相对开放体系，故在水岩溶解反应的过程中，也应考虑CO_2的参入。

2.4.2 矿物的饱和指数和摩尔转移量 饱和指数是用来衡量水化学组份溶解沉淀的重要指标，是判断地下水与围岩矿物的溶解反应中处于何种状态的参数[28]。通过PHREEQC水文地球化学软件反向模拟，得到可能矿物相饱和指数和各阶段矿物转移量计算结果(表6、表7)。由表6可知，可能矿物相中

表5 路径上样点主要离子组分

Tab. 5 Main ion compositions of samples on the simulated path

编号	K^+/mg·L^{-1}	Na^+/mg·L^{-1}	Ca^{2+}/mg·L^{-1}	Mg^{2+}/mg·L^{-1}	Cl^-/mg·L^{-1}	SO_4^{2-}/mg·L^{-1}	HCO_3^-/mg·L^{-1}	TDS/mg·L^{-1}	pH
G5	20.48	227.74	76.26	94.70	360.88	231.25	488.36	1259.41	7.87
G9	23.19	385.31	68.63	66.95	588.47	246.55	256.39	1527.57	7.94
G10	23.29	302.92	123.22	63.29	410.51	349.96	439.52	1495.24	7.59
G13	44.86	517.27	102.35	118.56	623.92	531.38	706.89	2295.82	7.65

白云石、方解石和文石的饱和指数值均大于0，说明地下水中这些化学组分正处于过饱和状态，即将结晶析出。而盐岩、硬石膏、CO_2和石膏等矿物的饱和指数均小于0，表明地下水中这些矿物组分都处于非饱和状态中，仍将继续溶解。

结合表5可知，沿水样点G5→G9→G10→G13方向上，地下水中各离子含量明显增大，说明地下水在径流过程中发生了水岩溶滤和蒸发作用影响。Na^+和Cl^-的含量同时都是先增加后接着减少最后再增加，而Ca^{2+}、Mg^{2+}与Na^+三者含量基本呈相反关系，结合表7中岩盐在各阶段上的溶解析出状态，说明在模拟路径上，伴随着明显的阳离子交换作用，这应与石膏、高岭土的连续溶解、白云石、方解石和钙蒙脱石连续沉淀有关。同时，石膏和黑云母的连续溶解分别使得水中SO_4^{2-}和K^+离子含量不断增高。CO_2则发生了先溶解后逸出的过程，说明在开放较好的中游冲洪积砂质平原区中，地下水中CO_2使得周围岩土层中的各矿物更容易被溶解。由表5中也可以看出，在进入细土平原绿洲区后，受含水层中黏土或亚黏土等地层的阻隔影响，CO_2的饱和指数明显呈增大趋势，说明地下水的CO_2受到消耗，其含量越来越少，溶滤能力越来越弱，而蒸发作用则不受影响。在长期不断浓缩作用下，导致地下水中各组分浓度和TDS含量差异性不断增大。

表6　矿物饱和指数

Tab. 6　Mineral saturation index

可能矿物相		饱和指数			
矿物名称	分子式	G5	G9	G10	G13
硬石膏	$CaSO_4$	−1.26	−1.27	−0.89	−0.91
文石	$CaCO_3$	0.86	0.61	0.70	0.81
方解石	$CaCO_3$	1.00	0.75	0.85	0.96
CO_2	CO_2	−2.27	−2.61	−2.04	−1.90
白云石	$CaMg(CO_3)_2$	2.45	1.85	1.75	2.32
石膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	−1.04	−1.05	−0.67	−0.69
盐岩	NaCl	−5.74	−5.30	−5.57	−5.18

表7　水文地球化学反向模拟结果

Tab. 7　Results of reverse hydrogeochemical simulations

路径	矿物转移量							
	岩盐/mmol·L^{-1}	石膏/mmol·L^{-1}	高岭土/mmol·L^{-1}	钙蒙脱石/mmol·L^{-1}	CO_2/g	方解石/mmol·L^{-1}	黑云母/mmol·L^{-1}	白云石/mmol·L^{-1}
G5→G9	$+5.27\times10^{-3}$	$+1.76\times10^{-3}$	$+8.70\times10^{-5}$	-1.05×10^{-4}	$+1.69\times10^{-3}$	-2.12×10^{-3}	$+7.03\times10^{-5}$	-1.76×10^{-3}
G9→G10	-5.03×10^{-4}	$+2.80\times10^{-4}$	$+2.63\times10^{-6}$	-3.17×10^{-6}	-1.06×10^{-3}	-4.10×10^{-3}	$+2.16\times10^{-6}$	-1.64×10^{-3}
G10→G13	$+6.05\times10^{-3}$	$+1.86\times10^{-3}$	$+6.88\times10^{-4}$	-8.29×10^{-4}	-4.03×10^{-3}	-5.90×10^{-3}	$+5.56\times10^{-4}$	-3.14×10^{-3}

注：“+”值表示矿物发生溶解；“−”值表示矿物发生沉淀。

3　结 论

（1）和田河中下游流域地区地下水pH均值为7.88，呈弱碱性，八大常规离子含量整体偏高。阳离子指标中，浓度大小排序依次为$Na^+>Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^+$，阴离子则呈$Cl^->HCO_3^->SO_4^{2-}>NO_3^-$的关系。水化学类型以$SO_4 \cdot Cl-Na$为主。在沿地下水主要径流方向上，地下水中各离子浓度和TDS含量不断增大。大部分地区地下水样点水质总体较好，基本符合生活饮用水标准。部分绿洲部分地区受人类生产活动影响，NO_3^-含量明显异常。

（2）地下水在径流过程中，不断与途经围岩发生溶滤风化作用和阳离子交换作用，从而影响水化学组分的形成和演变。下游细土平原和沙漠区地下水水化学特征和演化则主要受蒸发浓缩作用控制。

（3）模拟表明，岩土层中岩盐、石膏等蒸发岩的溶解贡献了地下水中Na^+、Cl^-和SO_4^{2-}的大多数含量；Ca^{2+}、Mg^{2+}则是源自于高岭土和石膏等矿物的溶解；K^+主要源自于黑云母的连续溶解；CO_2则是发生了先溶解后逸出状态，说明CO_2在开放性较好的砂质介质环境中促进了各矿物的溶解，表现为地下水中Na^+、Cl^-和SO_4^{2-}等组分不断溶解聚集，离子浓度增大；但在进入细土平原区后，地下水位埋深变浅，同时受到细粒砂土层阻隔影响，地下水径流速度放缓，水中溶解CO_2含量减少，导致水岩溶滤作用变差，蒸发浓缩作用逐渐占主导地位，使得Ca^{2+}、Mg^{2+}和CO_3^{2-}等矿物组分多表现为结晶析出状态，地下水水化学类型逐渐过渡到$SO_4 \cdot Cl-Na$型为主。

参考文献(References)

[1]　郭钰颖, 吕智超, 王广才, 等. 峰峰矿区东部地下水水文地球化

学模拟[J]. 煤田地质与勘探, 2016, 44(6): 101−105. [Guo Yuying, Lü Zhichao, Wang Guangcai, et al. Hydrogeochemical simulation of groundwater in eastern Fengfeng mining area[J]. Coal Geology & Exploration, 2016, 44(6): 101−105.]

[2] 邵杰, 李瑛, 侯光才, 等. 新疆伊犁河谷地下水化学特征及其形成作用[J]. 干旱区资源与环境, 2017, 31(4): 99−105. [Shao Jie, Li Ying, Hou Guangcai, et al. Chemical characteristics of groundwater in Yili River valley of Xinjiang[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2017, 31(4): 99−105.]

[3] 张涛, 蔡五田, 李颖智, 等. 尼洋河流域水化学特征及其控制因素[J]. 环境科学, 2017, 38(11): 4537−4545. [Zhang Tao, Cai Wutian, Li Yingzhi, et al. Major ionic features and their possible controls in the water of the Niyang River Basin[J]. Environmental Science, 2017, 38(11): 4537−4545.]

[4] Chen L, Wang G C, Hu F S, et al. Groundwater hydrochemistry and isotope geochemistry in the Turpan Basin, north western China [J]. Journal of Arid Land, 2014, 6(4): 378−388.]

[5] 洪涛, 谢运球, 喻崎雯, 等. 乌蒙山重点地区地下水水化学特征及成因分析[J]. 地球与环境, 2016, 44(1): 11−18. [Hong Tao, Xie Yunqiu, Yu Qiwen, et al. Hydrochemical characteristic study and genetic analysis of groundwater in a key region of the Wumeng Mountain, southwestern China[J]. Earth and Environment, 2016, 44(1): 11−18.]

[6] 曾妍妍, 周金龙, 贾瑞亮, 等. 新疆祁漫塔格地区地表水水化学特征及成因分析[J]. 干旱区资源与环境, 2017, 31(6): 64−70. [Zeng Yanyan, Zhou Jinlong, Jia Ruiliang, et al. Hydrochemical characteristic and causes of surface water in Qimantage area, Xinjiang[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2017, 31(6): 64−70.]

[7] 任孝宗, 刘敏, 张迎珍, 等. 基于Matlab的Durov三线图的实现[J]. 干旱区地理, 2018, 41(4): 744−750. [Ren Xiaozong, Liu Min, Zhang Yingzhen, et al. Plotting Durov diagram based on Matlab[J]. Arid Land Geography, 2018, 41(4): 744−750.]

[8] 张勇军, 杨余辉, 胡义成, 等. 新疆喀什河流域水化学时空变化特征及灌溉适应性评价[J]. 干旱区地理, 2023, 46(4): 583−594. [Zhang Yongjun, Yang Yuhui, Hu Yicheng, et al. Temporal and spatial variation characteristics of hydrochemistry and irrigation adaptability evaluation in Kashi River Basin, Xinjiang[J]. Arid Land Geography, 2023, 46(4): 583−594.]

[9] 杨锐, 周金龙, 张杰, 等. 新疆和田地区平原区地下水硬度空间分布及影响因素分析[J]. 环境化学, 2020, 3(11): 3255−3263. [Yang Rui, Zhou Jinlong, Zhang Jie, et al. Analysis on spatial distribution and influencing factors of groundwater hardness in the plain area of Hetian Prefecture, Xinjiang[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3255−3263.]

[10] 李玲, 邵龙美, 周金龙, 等. 新疆和田河流域绿洲区地下水质量演化特征[J]. 水资源与水工程学报, 2021, 32(1): 63−71. [Li Ling, Shao Longmei, Zhou Jinlong, et al. Evolution characteristics of groundwater quality in Hotan River Basin oasis, Xinjiang[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2021, 32(1): 63−71.]

[11] Soumya B S, Sekhar M, Riotte J, et al. Inverse models to analyze the spatiotemporal variations of chemical weathering fluxes in a granito-gneissic watershed: Mule Hole, south India[J]. Geoderma, 2011, 165(1): 12−24.

[12] 何军, 肖攀, 许珂, 等. 江汉平原西缘地下水水文地球化学过程研究[J]. 人民长江, 2018, 49(5): 6−10. [He Jun, Xiao Pan, Xu Ke, et al. Hydro-geochemical process of groundwater in western margin of Jianghan Plain[J]. Yangtze River, 2018, 49(5): 6−10.]

[13] 陈陆望, 许冬清, 刘延娴, 等. 宿县矿区主要突水含水层水文地球化学模拟[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2017, 37(6): 27−33. [Chen Luwang, Xu Dongqing, Liu Yanxian, et al. Study on hydrogeochemical simulation of main inrush aquifers in the Suxian mining area[J]. Journal of Anhui University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017, 37(6): 27−33.]

[14] 李海花, 闵月, 李桉孛, 等. 昆仑山北麓两次极端暴雨水汽特征对比分析[J]. 干旱区地理, 2022, 45(3): 715−724. [Li Haihua, Min Yue, Li Anbei, et al. Comparative analysis of on water vapor characteristics of two extreme rainstorms in the north slope of Kunlun Mountains[J]. Arid Land Geography, 2022, 45(3): 715−724.]

[15] 顾玮, 古丽·加帕尔, 尹瀚民, 等. 新疆南疆地区太阳能资源时空分布特征及区划研究[J]. 干旱区地理, 2021, 44(6): 1665−1675. [Gu Wei, Jiapaer Guli, Yin Hanmin, et al. Spatial and temporal distribution characteristic and division research of solar energy resources in southern Xinjiang[J]. Arid Land Geography, 2021, 44 (6): 1665−1675.]

[16] Zhao X Y. Impacts of human activity on environment in the high-cold pasturing area: A case of Gannan pasturing area[J]. Acta Ecologica Sinica, 2010, 30(3): 141−149.

[17] 纪媛媛, 贾瑞亮, 周金龙, 等. 新疆伊犁河谷地地下水质量与污染评价[J]. 节水灌溉, 2014(3): 32−37. [Ji Yuanyuan, Jia Ruiliang, Zhou Jinlong, et al. Assessment of groundwater quality and pollution in Ili River Valley of Xinjiang[J]. Journal of Water Saving and Irrigation, 2014(3): 32−37.]

[18] 刘久潭, 高宗军, 马媛媛, 等. 堆龙河河谷平原下游地下水水质变化特征[J]. 水电能源科学, 2018, 36(8): 39−42. [Liu Jiutan, Gao Zongjun, Ma Yuanyuan, et al. Characteristics of groundwater quality change in the lower reaches of Duilong River Valley Plain [J]. Water Resources and Power, 2018, 36(8): 39−42.]

[19] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, 170(3962): 1088−1090.

[20] 栾风娇, 周金龙, 贾瑞亮, 等. 新疆巴里坤−伊吾盆地地下水水化学特征及成因[J]. 环境化学, 2017, 36(2): 380−389. [Luan Fengjiao, Zhou Jinlong, Jia Ruiliang, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in plain areas of Barkol-Yiwu Basin, Xinjiang[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2): 380−389.]

[21] 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 等. 新疆喀什三角洲地下水化学特征与演化规律[J]. 环境科学, 2019, 42(9): 4041− 4052. [Wei Xing, Zhou Jinlong, Nai Weihua, et al. Hydrochemical characteristic and evolution of groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang[J]. Environmental Science, 2019, 42(9): 4041−4052.]

[22] 韩贵琳, 刘丛强. 贵州喀斯特地区河流的研究——碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征[J]. 地球科学进展, 2005, 20(4):

394−406. [Han Guilin, Liu Congqiang. Hydrogeochemistry of rivers in Guizhou Province, China: Constraints on crustal weathering in karst terrain[J]. Advances in Earth Science, 2005, 20(4): 394−406.]
[23] Li S Y, Xu Z F, Wang H, et al. Geochemistry of the upper Han River Basin, China[J]. Chemical Geology, 2009, 264(1−4): 89−95.
[24] 李会亚, 冯起, 陈丽娟, 等. 民勤绿洲灌区地下水水化学特征及其演化驱动机理[J]. 干旱区研究, 2017, 34(4): 733−740. [Li Huiya, Feng Qi, Chen Lijuan, et al. Hydrochemical characteristic and evolution mechanism of groundwater in the Minqin Oasis[J]. Arid Zone Research, 2017, 34(4): 733−740.]
[25] Singh N, Singh R, Kamal V, et al. Assessment of hydrogeochemistry and the quality of groundwater in 24-Parganas districts, west Bengal[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 73(1): 375−386.
[26] 赵江涛, 周金龙, 梁川, 等. 新疆焉耆盆地平原区地下水反向水文地球化学模拟[J]. 干旱区资源与环境, 2017, 31(10): 65−70. [Zhao Jiangtao, Zhou Jinlong, Liang Chuan, et al. Reverse hydrogeochemical simulation of groundwater in the plain area of Yanqi Basin, Xinjiang[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2017, 31(10): 65−70.]
[27] 杨奇越, 段磊, 康华, 等. 榆神地区反向水文地球化学模拟[J]. 中国科技信息, 2018(增刊 1): 103−105. [Yang Qiyue, Duan Lei, Kang Hua, et al. Reverse hydrogeochemical simulation of Yushen area[J]. China Science and Technology Information, 2018(Suppl. 1): 103−105.]
[28] 沈照理, 朱宛华, 钟佐桑. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1993: 14−15. [Shen Zhaoli, Zhu Wanhua, Zhong Zuoshen. Basic course for hydrographic geochemistry[M]. Beijing: Geology Press, 1993: 14−15.]

Chemical characteristics and evolution of groundwater in the middle and lower reaches of Hotan River Basin

LI Xiaodeng[1,2], CHANG Liang[1,3], DUAN Rui[1], WANG Qian[1], YANG Zedong[2], ZHANG Qunhui[1], ZHANG Pengwei[2]

(1. Xi'an Center of China Geological Survey, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. Urumqi Comprehensive Survey on Natural Resources of China Geological Survey, Urumqi 830057, Xinjiang, China; 3. Key Laboratory of Groundwater and Ecology in Arid Regions of China Geological Survey, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: To investigate the chemical characteristics of groundwater and its evolutionary patterns in the middle and lower reaches of the Hotan River Basin, Xinjiang, China, this study analyzed 21 groundwater samples from the area. It included an examination of the constituents and origins of groundwater solutes and the reverse simulation of hydrogeochemical processes. The analysis employed Piper trilinear diagrams, Gibbs diagrams, PHREEQC software, and mathematical statistics to explore the chemical properties of groundwater, the principal sources of solutes, and their evolution in the study region. The results revealed that: (1) High concentrations of eight conventional ions in the groundwater, with Cl^-, SO_4^{2-}, Na^+, Ca^{2+}, and HCO_3^- being particularly abundant. (2) There was a significant spatial variability in the dissolved constituents of the groundwater. The predominant chemical types were SO_4·Cl−Ca·Mg and SO_4·Cl−Na, with the latter being more common across most areas. The groundwater's alkalinity was generally low, and the water quality in most regions met daily drinking water standards. However, in some oasis plains, elevated NO_3^- levels were attributed to human activities. (3) The dissolution of minerals such as halite, calcite, dolomite, and gypsum, facilitated by water-rock interactions and cation exchange, was identified as the main source of Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, and SO_4^{2-} ions in the groundwater. During transit to finer soil plains and desert areas, ion concentrations increased due to evaporation and concentration processes. (4) In open system conditions, CO_2 enhanced the dissolution of various minerals, leading to increased ion concentrations. As groundwater flowed into the alluvial plains downstream, the fine sand layer acted as a barrier, reducing the intensity of groundwater flow and solute leaching, with evaporation and concentration processes becoming more dominant. This study provides a theoretical foundation for the sustainable development and management of water resources and environmental protection in the Hotan River Basin.

Key words: hydrochemical characteristics; hydrogeochemistry; water-rock interaction; groundwater; Hotan River Basin